



①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 198 17 691 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 263/10**  
C 07 C 265/14  
C 07 C 263/20

⑳ Aktenzeichen: 198 17 691.0  
㉔ Anmeldetag: 21. 4. 98  
㉕ Offenlegungstag: 28. 10. 99

**DE 198 17 691 A 1**

⑦① Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:  
Penzel, Ulrich, Dr., 01945 Tettau, DE; Scharr, Volker,  
Dipl.-Ing., 01968 Senftenberg, DE; Starosta, Dieter,  
Dipl.-Ing., 01987 Schwarzheide, DE; Bösel, Hilmar,  
Dipl.-Ing., 01968 Senftenberg, DE; Ströfer, Eckhard,  
Dr., 68163 Mannheim, DE; Pfeffinger, Joachim, Dr.,  
67063 Ludwigshafen, DE; Abeel, Peter van den,  
Dipl.-Ing., Brasschaat, BE; Jacobs, Jan,  
Hoegerheide, NL; Nevejans, Filip, Dr.,  
Beveren-Waas, BE; Poplow, Frank, Dr., 67065  
Ludwigshafen, DE; Dosch, Jürgen, Dr., 67063  
Ludwigshafen, DE; Schwarz, Hans Volkmar, Dr.,  
Waterloo, BE; Näumann, Fritz, Dr., 22359 Hamburg,  
DE; Pee, Willy van, Dr., Kapellen, BE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten mit vermindertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verminderter Jodfarbzahl
- ⑤⑦ Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten mit vermindertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verminderter Jodfarbzahl durch zweistufige Umsetzung der entsprechenden Mischungen aus Diphenylmethan-diaminen und Polyphenylen-polymethylen-polyaminen mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels bei erhöhter Temperatur, nach beendeter Phosgenierung Abtrennung des überschüssigen Phosgens und Lösungsmittels und thermischer Behandlung des Reaktionsproduktes, dadurch gekennzeichnet, daß die Massenverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff im Verweilzeitapparat der zweiten Stufe der Phosgenierung gleichzeitig in der Flüssigphase 10-30 : 1 und in der Gasphase 1-10 : 1 betragen.

**DE 198 17 691 A 1**

## Beschreibung

Erfindungsgegenstand ist ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten, sogenanntes PMDI, mit vermindertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verminderter Jodfarbzahl durch zweistufige Umsetzung der entsprechenden Mischungen aus Diphenylmethan-diaminen und Polyphenylen-polymethylen-polyaminen, sogenanntes PMDA, mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels, wobei die in der ersten Stufe der Phosgenierung gebildeten entsprechenden Carbamylchloride und Aminhydrochloride in der zweiten Stufe der Phosgenierung einem Verweilzeitapparat durchlaufen, in dem die Aminhydrochloride zu den entsprechenden Carbamylchloriden phosgeniert und die Carbamylchloride zu den entsprechenden Isocyanaten und Chlorwasserstoff gespalten werden und die Massenverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff gleichzeitig in der Flüssigphase 10–30 : 1 und in der Gasphase 1–10 : 1 betragen.

PMDI ist das technisch bedeutendste Isocyanat zur Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen, die bevorzugt als Dämmmaterial in der Bauindustrie, als Isolierschaumstoff in der Kühlmöbelindustrie und als Sandwich-Konstruktionswerkstoff eingesetzt werden. Üblicherweise wird aus dem PMDI ein Teil des darin enthaltenen 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanats, sogenanntes MMDI, durch eine geeignete technologische Operation, wie z. B. Destillation oder Kristallisation, gewonnen. MMDI seinerseits ist wichtiger Bestandteil von Polyurethanformulierungen kompakter, mikrozellulärer und zelliger Polyurethane, wie z. B. Klebstoffe, Beschichtungen, Fasern, Elastomere, Integral-schaumstoffe. Durch den Begriff "PMDI" in dieser Schrift sind demnach auch PMDI-Mischungen definiert, die monomeres MDI, beispielsweise 4,4'-, 2,2'- und/oder 2,4'-MDI enthalten.

PMDI wird bekanntermaßen hergestellt durch Phosgenierung des entsprechenden PMDA in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels. PMDA seinerseits wird durch eine saure Anilin-Formaldehyd-Kondensation erhalten, wobei sie technisch sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ausgeführt sein kann. Durch die Wahl der Mengenverhältnisse von Anilin, Formaldehyd und sauren Katalysator sowie eines geeigneten Temperatur- und Verweilzeitprofils werden die Anteile an Diphenylmethandiaminen und den homologen Polyphenylen-polymethylen-polyaminen sowie deren Stellungsisomeren im PMDA gesteuert. Große Gehalte an 4,4'-Diphenylmethandiamin bei einem gleichzeitig geringen Anteil des 2,4'-Isomers des Diphenylmethandiamins werden im technischen Maßstab durch die Verwendung starker Mineralsäuren, wie z. B. Salzsäure, als Katalysator der Anilin-Formaldehyd-Kondensation erhalten.

Allen in der Fach- und Patentliteratur beschriebenen sauren Anilin-Formaldehyd-Kondensationsverfahren ist die Bildung unerwünschter Nebenprodukte, wie z. B. die Bildung N-methylierter und N-formylierter Verbindungen sowie die Bildung von Dihydrochinazolin, gemeinsam. Weiterhin können technische PMDA Restmengen nicht umgelagerter Aminobenzylaniline enthalten, die ihrerseits wieder Ausgangspunkt weiterer Reaktionen sein können. Nachteilig ist weiterhin, daß bei der sauren Anilin-Formaldehyd-Kondensation Chromophore gebildet werden, die das PMDA verfärben. Diese Verfärbungen werden nach der sauren Kondensation bei der nachfolgenden Neutralisation des sauren Kondensationskatalysators und der Entfernung des bei der Kondensation im Überschuß eingesetzten Anilins sowie in den anschließenden Verfahrensstufen der PMDI-

Herstellung nicht oder nur unzureichend vermindert.

In der Phosgenierungsstufe wird das PMDA mit Phosgen in einem inerten organischen Lösungsmittel zu PMDI umgesetzt. Die unerwünschten Nebenprodukte und Chromophore im PMDA können mit Phosgen zu weiteren Verbindungen, wie z. B. sekundären Carbamylchloriden und Chlorierungsprodukten am aromatischen Kern u./o. an der Methylenbrücke, reagieren. Zusätzlich entstehen in der Phosgenierungsstufe weitere chlortragende Nebenverbindungen, wie z. B. Allophanylchloride und Isonitrildichloride. Die chlortragenden Verbindungen und Chromophore sind sowohl in der niedermolekularen Fraktion, deren wesentlicher Bestandteil das Diphenylmethan-diisocyanat ist, als auch in den oligomeren Fraktionen des Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanats incorporiert.

Die der Phosgenierung folgenden technologischen Operationen der Entfernung des im Überschuß eingesetzten Phosgens, der Entfernung des inerten Lösungsmittels, der thermischen Behandlung, der sogenannten Entchlorierung, und der Entfernung eines Teils des im Roh-PMDI enthaltenen MMDI durch Destillation u./o. Kristallisation vermindern den Gehalt an chlortragenden Verbindungen nicht nachhaltig und die Verfärbung des Roh-PMDI nimmt mit fortschreitender, vor allem thermischer Belastung des Produktes zu.

Chlorhaltiges u./o. verfärbtes PMDI ist bei der Weiterverarbeitung zu Polyisocyanat-Polyalkohol-Polyadditionskunststoffen unerwünscht. Insbesondere können chlorhaltige Verbindungen, die im Sinne der Bestimmungsmethode nach ASTM D 1638-74 ionisches Chlorid leicht bilden können, die Treibreaktion der Schaumstoffherstellung durch Salzbildung mit dem Treibkatalysator erheblich stören. Unerwünschte Verfärbungen des PMDI sind auch in den aus ihnen hergestellten Kunststoffen wirksam. Obwohl die Eigenfarbe der Polyisocyanat-Polyalkohol-Polyadditionskunststoffe deren mechanische Eigenschaften nicht negativ beeinflusst, sind helle Produkte wegen deren guten Variabilität im Produktionsprozeß des Verarbeiters, z. B. hinsichtlich Durchscheitens durch dünne Deckschichten und farbliche Gestaltungsmöglichkeiten, bevorzugt.

Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, den Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und die Verfärbungen des PMDI in Mischung mit MMDI zu vermindern.

Nach Angaben der GB 1.549.294 kann durch Zugabe von Isoharnstoffen in einer Menge von 25–250 Mol-% zur Acidität nach ASTM D 1638-74 des PMDI dieser Parameter reduziert werden. Nachteilig dabei ist, daß ein zusätzliches Agens verwendet werden muß und die Senkung der Acidität nur unvollständig gelingt.

In DD 285.593 wird die Behandlung von PMDI mit Säureamiden in einer Menge von 0,01–0,2% bei 100–140°C innerhalb von 0,2–6 Stunden vorgeschlagen. Nach der Behandlung wird der gebildete Chlorwasserstoff durch Strippen mit Stickstoff oder Lösungsmitteldämpfen ausgetrieben. Nachteilig sind bei diesem Verfahren die unzureichende Wirkung der Säureamide, die Bildung zusätzlicher Inhaltsstoffe im PMDI durch die nicht vermeidbare Nebenreaktion der Isocyanate mit den Säureamiden zu acylierten Harnstoffen sowie der apparative Aufwand für die Behandlung des PMDI mit den Säureamiden und dem Ausstripfen des als Katalysator zugesetzten sowie des gebildeten Chlorwasserstoffs.

DE 28 47 243 schlägt die Phosgen-Entfernung durch Strippen mit gasförmigen Chlorwasserstoff oder Stickstoff bei 170°C innerhalb von 2 Stunden vor. Nachteilig sind die erheblichen Mengen an mit Phosgen bzw. mit Phosgen/Chlorwasserstoff beladenen Gasen, die einen zusätzlichen Aufwand für die anschließende Stofftrennung bzw. zusätzli-

chen Aufwand für die Neutralisation der sauren Gasbestandteile zwingend bedingen. Der dem Verfahren gemäß DE 28 47 243 zusätzlich anhaftende Nachteil der langen Verweilzeit für das Strippen wird in der JP 07.233.136 A durch das zweistufige Strippen mit Chlorwasserstoff nach der Phosgenentfernung bei 115°C/30 Minuten und 160°C/3 Minuten teilweise behoben. Dadurch entsteht aber der Nachteil einer zusätzlichen technologischen Operation und eines wiederum deutlichem Gasanfallstroms, der einer Behandlung bedarf.

Nach JP 07.082.230 A werden dem Anilin vor der Anilin-Formaldehyd-Kondensation organische Phosphite zugesetzt.

Zur Senkung der Jodfarbzahl wird die Zugabe zahlreicher Verbindungen nach der Phosgenierung vorgeschlagen: Wasser (US 4.465.639), Phenolderivate (DE 43 00 774), Amine u./o. Harnstoffe (DE 42 32 769), Säurechloride/Chlorformiate (DE 41 18 914), Wasser (US 4.465.639), Polyoxalkylen-polyalkohole (DE 40 21 712), Di- oder Tri-alkylphosphite (DE 40 06 978), niedermolekulare ein- oder mehrbasige Alkohole (EP 445.602), Säurechloride/Antioxidations (DE 43 18 018).

Allen Verfahren, die die Zugabe von Verbindungen zu Rohstoffen oder Produkten einer Herstellungsstufe des PMDI vorschlagen, ist der Nachteil der Zugabe eines zusätzlichen Agens mit der damit innewohnenden Gefahr dessen korrosiver Wirkung auf die Ausrüstungsteile und der Bildung von Nebenprodukten aus eben diesen zugesetzten Agenzien, die sich ihrerseits nachteilig auf das Produkt oder die Ausrüstungen auswirken können.

In US 4.876.380 wird die Farbaufhellung durch Extraktion einer chromophorenreichen PMDI-Fraktion aus dem PMDI durch Pentan/Hexan vorgeschlagen. Nachteilig an diesem Verfahren sind das Durchführen einer aufwendigen technologischen Operation mit zusätzlichen Aufarbeitungsschritten des Extraktionsmittels und dem Zwangsanfall einer qualitätsgeminderten PMDI-Fraktion, für die mengenäquivalente Anwendungen gefunden werden müssen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, unter Vermeidung der genannten Nachteile den Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und die Jodfarbzahl des PMDI in Mischung mit MMPI zu vermindern, wobei insbesondere auf den Zusatz von Hilfsstoffen und/oder zusätzlicher Apparate verzichtet werden sollte.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch zweistufige Umsetzung der entsprechenden Mischungen enthaltend Diphenylmethan-diaminen und Polyphenylen-polymethylen-polyaminen mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels, wobei die in der ersten Stufe der Phosgenierung gebildeten entsprechenden Carbamylchloride und Aminhydrochloride in der zweiten Stufe der Phosgenierung einen Verweilzeitapparat durchlaufen, in dem die Aminhydrochloride zu den entsprechenden Carbamylchloriden phosgeniert und die Carbamylchloride zu den entsprechenden Isocyanaten und Chlorwasserstoff gespalten werden und die Massenverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff gleichzeitig in der Flüssigphase 10-30 : 1 und in der Gasphase 1-10 : 1 betragen.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Mischungen enthaltend Diphenylmethan-disocyanaten und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten mit vermindertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verminderter Jodfarbzahl durch zweistufige Umsetzung der entsprechenden Mischungen enthaltend Diphenylmethan-diaminen und Polyphenylen-polymethylen-polyaminen mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels, das dadurch gekennzeichnet

net ist, daß die in der ersten Stufe der Phosgenierung gebildeten entsprechenden Carbamylchloride und Aminhydrochloride in der zweiten Stufe der Phosgenierung einen Verweilzeitapparat durchlaufen, in dem die Aminhydrochloride zu den entsprechenden Carbamylchloriden phosgeniert und die Carbamylchloride zu den entsprechenden Isocyanaten und Chlorwasserstoff gespalten werden und die Massenverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff gleichzeitig in der Flüssigphase 10-30 : 1 und in der Gasphase 1-10 : 1 betragen.

Die Phosgenierung primärer Amine in einem Mischreaktor als erste Stufe der Phosgenierung ist mehrfach beschrieben worden. So teilen z. B. US 3.544.611, EP A2-0 150 435 die Phosgenierung in einem Druckmischkreis mit. Auch ist die Durchführung dieser Reaktion gemäß EP A2-0 291 819 in einer Reaktionspumpe bekannt. Vielfältig werden unterschiedliche Ausführungen statischer Mischer beschreiben. Nur beispielhaft seien genannt: Ringschlitzdüse (FR 2.325.637, DE 17 92 660), Ringlochdüse (DE 37 44 001), Glatstrahldüse (EP A1-0.065.727), Fächerstrahldüse (DE 29 50 216), Winkelstrahlkammerdüse (DD 300.168), Dreistromdüse (DD 132.340).

Das Durchlaufen eines Verweilzeitapparates für die in der ersten Stufe der Phosgenierung gebildeten entsprechenden Carbamylchloride und Aminhydrochloride, in dem die Aminhydrochloride zu den entsprechenden Carbamylchloriden phosgeniert und die Carbamylchloride zu den entsprechenden Isocyanaten und Chlorwasserstoff gespalten werden, an sich ist bekannt. Das nach WO 96/16.028 in einem Rohrreaktor bei 80-150°C hergestellte Isocyanat zeichnet sich durch einen sehr ungenügenden Wert für das hydrolysierbare Chlor von max. 2% aus und macht nach diesem Verfahren hergestelltes PMDI für die meisten Anwendungen unbrauchbar. In BE 790.461 und BE 855.235 werden Rührapparate als Verweilzeitreaktoren benutzt. US 3.544.611 beschreibt einen bei 10-50 bar und 120-150°C arbeitenden Destillationsverweilzeitapparat mit einer "ausgedehnten Destillationssektion" ("elongated distillation zone") zur Spaltung der Carbamylchloride und Entfernung des Chlorwasserstoffs. In DE 37 44 001 wird eine von unten nach oben durchströmte Lochbodenkolonne mit größer 10 Lochböden, einer Verweilzeit von max. 120 Minuten und Flüssiggeschwindigkeiten von 0,05-4 m/s und Gasgeschwindigkeiten von 2-20 m/s vorgeschlagen. Nachteilig beim Stand der Technik sind die drastischen Bedingungen in den Verweilzeitapparaten und der relativ langen Verweilzeit des gebildeten Roh-PMDI. Erfahrungsgemäß läßt der Stand der Technik nur ein sehr unzureichendes Qualitätsniveau bezüglich der Farbe und des Chlorgehaltes im PMDI zu.

Auch die Kombination von Misch- und Verweilzeitapparat zur Herstellung von PMDI, insbesondere für die Zweistufenphosgenierung, ist bekannt. So wird in DE 37 44 001 eine Ringlochdüse als Reaktor der Umsetzung von primären Aminen mit Phosgen in einem inerten Lösungsmittel zu den entsprechenden Carbamylchloriden und Aminhydrochloriden mit einer oder mehreren Lochbodenkolonnen als Apparat zur Phosgenierung der Aminhydrochloride und Carbamylchloridsplattung kombiniert. US 3.381.025 führt die erste Stufe bei <60°C in einem inerten Lösungsmittel mit einem Siedepunkt von 100-190°C aus und überführt das Reaktionsprodukt in eine zweite Stufe, in der die Temperatur so über dem Siedepunkt des inerten Lösungsmittels gehalten wird, daß das Mengenverhältnis des entweichenden Phosgens zum inerten Lösungsmittel größer zwei ist und ggf. zusätzlich Phosgen in die zweite Reaktionsstufe eingespeist wird. Nachteilig sind der hohe apparative bzw. energetische Aufwand für die zweite Stufe der Phosgenierung als Verweilzeitapparat bzw. zur Kondensation des gasförmigen Ge-

misches Phosgen/inertes Lösungsmittel. Erfahrungsgemäß läßt der Stand der Technik nur ein sehr unzureichendes Qualitätsniveau bezüglich des Chlorgehaltes und der Farbe im PMDI zu.

Deshalb bestand eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, den Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und die Jodfarbzahl des PMDI unter Verwendung sicherheitstechnisch und apparativ einfacher technologischer Ausrichtungen zu vermindern.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch zweistufige Umsetzung des PMDA mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels, wobei die erste Stufe der Phosgenierung in einem statischen Mischer und die zweite Stufe der Phosgenierung in einem Verweilzeitapparat durchgeführt werden und im Verweilzeitapparat die Massenverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff gleichzeitig in der Flüssigphase 10–30 : 1 und in der Gasphase 1–10 : 1 betragen.

Als statische Mischer für die erste Stufe der Phosgenierung kommen die bekannten und oben aufgeführten Vorrichtungen, insbesondere Düsen, zur Anwendung. Die Temperatur bei der ersten Stufe der Phosgenierung beträgt üblicherweise 40 bis 150°C, bevorzugt 60 bis 130°C, besonders bevorzugt 90–120°C.

Das Gemisch der ersten Stufe der Phosgenierung wird einem Verweilzeitapparat zugeführt, wobei erfindungsgemäß die Massenverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff im Verweilzeitapparat der zweiten Stufe der Phosgenierung gleichzeitig in der Flüssigphase 10–30 : 1 und in der Gasphase 1–10 : 1 betragen.

Als Verweilzeitapparat für das erfindungsgemäße Verfahren kommen die bekannten Apparate zur Anwendung, vorzugsweise Rührmaschinen, insbesondere Rührkesselkaskaden mit 2 bis 6 Rührkesseln, oder Kolonnen, insbesondere solche mit <10 theoretischen Böden.

Bei der Verwendung von Rührmaschinen als Verweilzeitapparate werden, wie oben ausgeführt, insbesondere Rührkesselkaskaden mit mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5 Rührkesseln, eingesetzt. Prinzipiell ist auch eine Kaskade mit mehr als 6 Rührkesseln einsetzbar, eine Vergrößerung der Zahl der Rührkessel über 6 steigert jedoch nur noch den apparativen Aufwand, ohne daß eine meßbare Verbesserung des Endproduktes eintritt. Das Gemisch der ersten Stufe der Phosgenierung tritt üblicherweise mit einer Temperatur von 70–120°C, bevorzugt 85–105°C in die erste Rührmaschine ein. Die Temperaturen in den Rührmaschinen betragen bevorzugt, gemeinsam oder einzeln unterschiedlich, 75–120°C, besonders bevorzugt 80–110°C. Die Brücke in den Rührmaschinen betragen üblicherweise einzeln unterschiedlich oder gemeinsam 1,0–3,0 at (Ü), bevorzugt 1,2–2,5 at (Ü).

Besonders bevorzugt ist die Verwendung einer Kolonne als Verweilzeitapparat. Hierbei ist es besonders vorteilhaft, die Kolonne im Gegenstrom zu betreiben. Das Produktgemisch der ersten Stufe der Phosgenierung wird bevorzugt so in die Kolonne eingespeist, daß das PMDI/Lösungsmittel/Phosgen-Gemisch die Kolonne über den Sumpf verläßt und ein Phosgen/Chlorwasserstoffgemisch über Kopf der Kolonne abgezogen wird und der Chlorwasserstoff/Phosgen-Trennung zugeführt wird. Die Eintrittstemperatur des Gemisches der ersten Stufe der Phosgenierung in die Kolonne kann bevorzugt 80–120°C, besonders bevorzugt 82–117°C, betragen. Die Sumpftemperatur der Kolonne beträgt dabei vorzugsweise 80–120°C, besonders bevorzugt 90–110°C. Der Kopfdruck der Kolonne beträgt vorzugsweise 1,0–4,7 at (Ü), besonders bevorzugt 2,0–3,7 at (Ü). Das Chlorwasserstoff/Phosgenverhältnis in der Kolonne wird durch den Phosgenüberschuß in der ersten Stufe der Phosgenierung,

der Eintrittstemperatur des Reaktionsproduktes in die Kolonne, dem Kolonnendruck und der Sumpftemperatur der Kolonne eingestellt und kontrolliert. Die Phosgenmenge kann insgesamt der ersten Stufe der Phosgenierung zugeführt werden oder nur teilweise, wobei in diesem Fall eine weitere Menge in den Verweilzeitapparat der zweiten Stufe der Phosgenierung eingespeist wird. Die verwendete Kolonne hat vorzugsweise <10 theoretischen Böden. Vorteilhaft ist die vorzugsweise Verwendung einer Ventilbodenkolonne. Es sind auch andere Kolonneneinbauten geeignet, die die notwendige Verweilzeit für die Carbamylchloridspaltung sowie eine schnelle und effektive Chlorwasserstoffentfernung gewährleisten, wie z. B. Glockenbodenkolonnen, Destillationsböden mit erhöhten Flüssigkeitswehren. Die in DE-A 37 44 001 vorgeschlagene Lochbodenkolonne kann die Aufgabe der schonenden Carbamylchloridspaltung bei schneller und effektiver Chlorwasserstoffentfernung technisch nur sehr unzureichend erfüllen und ist als Verweilzeitapparat wegen ihres Gleichstromprinzips, was zwangsläufig zu einem großen Flüssigkeitsholdups und zur erschwerten schnellen Chlorwasserstoffentfernung führt, zur Herstellung eines PMDI mit vermindertem Chlorgehalt und verminderter Jodfarbzahl ungeeignet.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Mischungen aus Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanaten besitzen üblicherweise einen Diphenylmethandiisocyanat-Isomergehalt von 30 bis 90 Ma.-%, vorzugsweise von 30 bis 70 Gew.-%, einen NCO-Gehalt von 29 bis 33 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 32 Ma.-%, bezogen auf das Roh-MDI-Gewicht, und eine Viskosität, bestimmt gemäß DIN 51 550 bei 25°C, von maximal 2500 mPa · s, vorzugsweise von 40 bis 2000 mPa · s.

Roh-MDI mit solchen Isomeren- und Homologenzusammensetzungen können durch Phosgenierung von Roh-MDA mit entsprechenden Produktzusammensetzungen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels hergestellt werden.

Geeignete Roh-MDA werden vorteilhafterweise erhalten durch Kondensation von Anilin und Formaldehyd in einem Molverhältnis von 6 bis 1,6 : 1, vorzugsweise von 4 bis 1,9 : 1, und einem Molverhältnis von Anilin zu sauren Katalysatoren von 1 : 0,98 bis 0,01, vorzugsweise 1 : 0,8 bis 0,1.

Der Formaldehyd wird vorzugsweise in Form einer wäßrigen Lösung, z. B. als handelsübliche 30 bis 50 ma.-%ige Lösung, verwendet.

Als saure Katalysatoren haben sich Protonendonatoren, wie z. B. saure Ionenaustauscherharze oder starke organische und vorzugsweise anorganische Säuren bewährt. Als starke Säuren sind hierbei solche mit einem pKs-Wert kleiner als 1,5, bei mehrbasischen Säuren gilt dieser Wert für die erste Wasserstoffdissoziation, zu verstehen. Beispielfhaft genannt seien Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Fluorsulfonsäure und Oxalsäure. Chlorwasserstoff kann auch gasförmig eingesetzt werden. Vorzugsweise zur Anwendung kommt wäßrige Salzsäure in Konzentrationen von etwa 25 bis 33 Ma.-%.

In Betracht kommende Verfahren zu Roh-MDA-Herstellung werden beispielsweise beschrieben in CA-A-700 026, DE-B-22 27 110 (US-A-4 025 557), DE-B-22 38 920 (US-A-3,996,283), DE-B-24 26 116 (GB-A-1,450,632), DE-A-12 42 623 (US-A-3,478,099), GB-A-1,064,559 und DE-A-32 25 125.

Als andere Ausgangskomponente zur Herstellung von Roh-MDI wird Phosgen verwendet. Das gasförmige Phosgen kann als solches oder in Verdünnung mit unter den Reaktionsbedingungen inerten Gasen, wie Stickstoff, Kohlenmonoxid u. a. eingesetzt werden. Das Molverhältnis von Roh-MDA zu Phosgen wird zweckmäßigerweise so bemessen,

sen, daß pro Mol  $\text{NH}_2$ -Gruppe 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 1,3 bis 4 Mol, Phosgen in der Reaktionsmischung vorliegen. Die Phosgenmenge kann vollständig der ersten Stufe der Phosgenierung zugeführt werden oder teilweise auch dem Verweilzeitapparat der zweiten Stufe der Phosgenierung zugesetzt werden.

Als inerte organische Lösungsmittel kommen Verbindungen in Betracht, in welchen das Roh-MDA und das Phosgen mindestens teilweise löslich sind.

Als Lösungsmittel vorzüglich bewährt haben sich chlorierte, aromatische Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Monochlorbenzol, Dichlorbenzole wie z. B. o-Dichlorbenzol, p-Dichlorbenzol, Trichlorbenzole, die entsprechende Toluole und Xylole, Chlorethylbenzol, Monochlordiphenyl, alpha- bzw. beta-Naphthylchlorid und Phthalsäuredialkylester, wie iso-Diethylphthalat. Insbesondere Anwendung finden als inerte organische Lösungsmittel Monochlorbenzol, Dichlorbenzole oder Mischungen dieser Chlorbenzole. Die Lösungsmittel können einzeln oder als Gemische verwendet werden. Zweckmäßigerweise wird ein Lösungsmittel verwendet, das einen niedrigeren Siedepunkt besitzt als die MDI-Isomeren, damit das Lösungsmittel leicht durch Destillation vom Roh-MDI abgetrennt werden kann. Die Menge an Lösungsmittel wird zweckmäßig so bemessen, daß die Reaktionsmischung einen Isocyanatgehalt von 2 bis 40 Ma.-%, vorzugsweise zwischen 5 und 20 Ma.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung, aufweist.

Das Roh-MDA kann als solches oder gelöst in organischen Lösungsmitteln zur Anwendung kommen. Insbesondere verwendet man jedoch Roh-MDA-Lösungen mit einem Amingehalt von 2 bis 45 Ma.-%, vorzugsweise von 25 bis 44 Ma.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Aminlösung.

Im Anschluß an die Phosgenierung werden bevorzugt das überschüssige Phosgen, der Chlorwasserstoff und das Lösungsmittel vom Reaktionsprodukt abgetrennt. Für die Herstellung eines PMDI mit verringertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verringerter Jodfarbzahl ist es besonders vorteilhaft, daß der Restgehalt an Phosgen nach der Phosgenentfernung <10 ppm Phosgen beträgt. Diese Aufarbeitungsschritte erfolgen nach den allgemein bekannten Verfahren wie Destillation oder Kristallisation die Zweikern-Isomere abgetrennt werden.

Danach wird es üblicherweise mit einem Antioxidans auf Basis sterisch gehinderter Phenole und/oder mindestens einem Arylphosphit stabilisiert. Die Stabilisatoren werden zweckmäßigerweise in einer Menge bis max. 1 Ma.-%, vorzugsweise von 0,001 bis 0,2 Ma.-% eingesetzt.

Als geeignete Antioxidantien auf Basis sterisch gehinderter Phenole kommen beispielsweise in Betracht: Styrolisierte Phenole, d. h. Phenole, die in 2- oder 4-Stellung oder in 2- und 4- und/oder 6-Stellung eine 1-Phenyl-ethylgruppe gebunden enthalten, Bis-[2-hydroxy-5-methyl-3-tertbutylphenyl]-methan, 2,2-Bis-[4-hydroxyphenyl]-propan, 4,4'-Dihydroxy-biphenyl, 3,3'-Dialkyl- bzw. 3,3',5,5'-Tetraalkyl-4,4'-dihydroxy-biphenyl, Bis-[4-hydroxy-2-methyl-5-tert-butylphenyl]-sulfid, Hydroxionon, 4-Methoxy-, 4-tert.-Butoxy- oder 4-Benzoyloxyphenol, Gemische aus 4-Methoxy-2- bzw. -3-tert.-butylphenol, 2,5-Dihydroxy-1-tert.-butylbenzol, 2,5-Dihydroxy-1,4-di-tert.-butylbenzol, 4-Methoxy-2,6-di-tert.-butylphenol und vorzugsweise 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol.

Als Arylphosphite bewährt haben sich Tri-(alkylphenyl)-phosphite mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, wie z. B. Tri-(methylphenyl)-, Tri-(ethylphenyl)-, Tri-(n-propylphenyl)-, Tri-(isopropylphenyl)-, Tri-(n-butylphenyl)-, Tri-

(sek.-butylphenyl), Tri-(tert.-butylphenyl), Tri-(pentyphenyl)-, Tri-(hexylphenyl)-, Tri-(2-ethyl-hexylphenyl)-, Tri-(oktylphenyl)-, Tri-(2-ethyl-oktylphenyl)-, Tri-(decylphenyl)-phosphit und vorzugsweise Tri-(nonylphenyl)-phosphit, und insbesondere Triphenylphosphit.

Gegenstand dieser Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von 2,2', 2,4'- und/oder 4,4'-MDI aus der erfindungsgemäßen Mischung einhaltend Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylen-polymethylen-polyisocyanat, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 2,2', 2,4'- und/oder 4,4'-MDI, bevorzugt 4,4'-MDI, aus den erfindungsgemäßen Mischungen durch Destillation und/oder Kristallisation abtrennt.

Demnach werden die auf diese Weise hergestellten Roh-PMDI üblicherweise einer thermischen Nachbehandlung, die mit der Abtrennung der MMMDI-Isomeren gekoppelt sein kann, unterworfen. Dazu wird das PMDI auf eine Temperatur von 170–230°C, vorzugsweise von 180–220°C, erhitzt und bei dieser Temperatur unter einem Druck von 0,01 bis 100 mbar, vorzugsweise von 0,1 bis 20 mbar, mindestens 5 Minuten und insbesondere 5 bis 45 Minuten, gegebenenfalls unter Einleitung einer Menge von max. 5  $\text{Nm}^3/\text{t}$  PMDI eines Inertgases, z. B. Stickstoff, vorzugsweise max. 0,5  $\text{Nm}^3/\text{t}$  PMDI Inertgas, behandelt.

Nach der Abkühlung auf 30–60°C wird das PMDI üblicherweise der Zwischenlagerung zugeführt.

Die Erfindung soll an nachfolgenden Beispielen näher erläutert werden:

#### Beispiel 1

Zur Phosgenierung wird ein PMDA folgender Zusammensetzung eingesetzt:

- Viskosität bei 70°C: 348  $\text{mm}^2/\text{s}$
- Gehalt an 4,4'-Diphenylmethandiamin (4,4'-MDA): 44,6 Masse-%
- Gehalt an MDA: 52 Masse-%
- Gehalt an 3-Kern-PMDA: 23 Masse-%
- Gehalt an N-Methyl-MDA: 0,14 Masse-%
- Gehalt an N-Formyl-MDA: 1194 ppm.

3.840 kg/h eines solchen PMDA als 38,7 Ma.-%-ige Lösung in Monochlorbenzol (MCB) werden mit 26.400 kg/h einer 42 Ma.-%-igen Lösung von Phosgen in MCB in einer Winkelstrahlkammerdüse phosgeniert. Das Reaktionsgemisch erhitzt sich im Reaktor der ersten Stufe der Phosgenierung durch die Exothermie der Reaktion von PMDA mit Phosgen auf eine Temperatur von 118°C und tritt mit 92°C in eine Ventildodenkolonne mit 6 theoretischen Böden im Abtriebsteil und 2 Böden im Verstärkerteil ein. Die Kolonne wird bei einem Druck von 4,3 bar (abs.) betrieben und die Sumpfszusammensetzung durch Wahl der Heizdampfmenge so eingestellt, daß der Phosgehalt im Sumpf der Kolonne ca. 10 Ma.-% beträgt, was einer Temperatur im Sumpf der Kolonne von 95–97°C entspricht. Die Masseverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff betragen im Sumpf der Kolonne 14,2 : 1 und im Kopf der Kolonne 1,6 : 1. Der in der ersten Stufe der Phosgenierung gebildete und in der Kolonne aus der Spaltung der Carbamylchloride freigesetzte Chlorwasserstoff wird zusammen mit einem Teil des im Überschuß eingesetzten Phosgens über Kopf bei einer Temperatur von 91°C abgezogen. Um das Mitreißen von PMDI-Tröpfchen zusammen mit dem Chlorwasserstoff- und Phosengasströmen zu verhindern, wird in den Kopf der Kolonne zusätzlich MCB in einer Menge von 1.350 kg/h eingespeist.

Das die Phosgenierung verlassende Gemisch wird ent-

sprechend dem Stand der Technik vom Phosgen und MCB befreit und thermisch nachbehandelt.

Das so hergestellte PMDI wird durch folgende Produkteigenschaften charakterisiert:

- Viskosität bei 25°C nach DIN 51 550: 182 mPa · s
- Gehalt an Isocyanatgruppen nach ASTM D 1638-74: 31,5 Ma-%
- Acidität nach ASTM D 1638-74: 56 ppm HCl
- Totalchlor nach DIN 35 474: 900 ppm HCl
- Jodfarbzahl<sup>1)</sup>: 9,7

<sup>1)</sup> Gemessen mit Dreifiltergerät, z. B. LICO 200 (Fa. Dr. Lange).

#### Vergleichsbeispiel 1

Zum Vergleich wird das gleiche PMDA wie in Beispiel 1 in der gleichen Winkelstrahlkammerdüse und gleicher Kolonne phosgeniert. Ebenfalls werden 3.840 kg/h diesen PMDA als 38,7 Ma.-%-ige Lösung in Monochlorbenzol (MCB) mit 26.400 kg/h einer 42 Ma.-%-igen Lösung von Phosgen in MCB zur Reaktion gebracht. Ebenfalls wird in den Kopf der Kolonne zusätzlich MCB in einer Menge von 1.350 kg/h eingespeist.

Die Eintrittstemperatur des PMDA/MCB-Stroms zur Winkelstrahlkammerdüse wird so gewählt, daß die Temperatur des die Düse verlassenden Reaktionsgemisches 96°C beträgt. Das Reaktionsgemisch tritt mit 78°C in die Ventildodenkolonne ein. Die Kolonne wird bei einem Kopfdruk von 5,2 bar (abs.) betrieben. Bei einer auf 116°C eingestellten Sumpftemperatur stellt sich eine Kopftemperatur von 76°C ein. Die Masserverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff betragen im Sumpf der Kolonne 9,2 : 1 und im Kopf der Kolonne 0,95 : 1.

Das als Vergleich hergestellte PMDI besitzt folgende Produkteigenschaften:

- Viskosität bei 25°C nach DIN 51 550: 197 mPa · s
- Gehalt an Isocyanatgruppen nach ASTM D 1638-74: 31,8 Masse-%
- Acidität nach ASTM D 1638-74: 197 ppm HCl
- Totalchlor nach DIN 35 474: 1900 ppm HCl
- Jodfarbzahl<sup>1)</sup>: 15

<sup>1)</sup> Gemessen mit Dreifiltergerät, z. B. LICO 200 (Fa. Dr. Lange).

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Mischungen enthaltend Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylenpolymethylen-polyisocyanaten mit vermindertem Gehalt an chlorierten Nebenprodukten und verminderter Jodfarbzahl durch zweistufig Umsetzung der entsprechenden Mischungen enthaltend Diphenylmethandiaminen und Polyphenylenpolymethylen-polyaminen mit Phosgen in Gegenwart mindestens eines inerten organischen Lösungsmittels, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Massenverhältnisse von Phosgen zu Chlorwasserstoff im Verweilzeitapparat der zweiten Stufe der Phosgenierung gleichzeitig in der Flüssigphase 10-30 : 1 und in der Gasphase 1-10 : 1 betragen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Apparat der ersten Stufe der Phosgenierung ein statischer Mischer mit einer Gemischaustrittstemperatur von 80-120°C verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,

net, daß als Apparat der zweiten Stufe der Phosgenierung eine Kolonne mit <10 theoretischen Böden benutzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kolonne im Gegenstrom betrieben wird.

5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Ventildodenkolonne handelt.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um eine Glockenbodenkolonne handelt.

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kolonne Destillationsböden mit erhöhten Flüssigkeitswehren aufweist.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Apparate der zweiten Stufe der Phosgenierung zwei bis sechs in Reihe geschaltete Rührmaschinen verwendet werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Apparate der zweiten Stufe der Phosgenierung zwei bis fünf in Reihe geschaltete Rührmaschinen verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die PMDA-Konzentration im inerten Lösungsmittel im Strom zum statischen Mischer max. 44 Ma.-% beträgt.

11. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Eintrittstemperatur des Gemisches der ersten Stufe der Phosgenierung in die Kolonne 80-120°C, bevorzugt 82-117°C, beträgt.

12. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sumpftemperatur der Kolonne 80-120°C, bevorzugt 90-110°C, beträgt.

13. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Kopfdruk der Kolonne 1,0-4,7 at (Ü), bevorzugt 2,0-3,7 at (Ü), beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Eintrittstemperatur des Gemisches der ersten Stufe der Phosgenierung in die erste Rührmaschine 70-120°C, bevorzugt 85-105°C, beträgt.

15. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperaturen in den Rührmaschinen einzeln unterschiedlich oder gemeinsam 75-120°C, bevorzugt 80-110°C, betragen.

16. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Drücke in den Rührmaschinen einzeln unterschiedlich oder gemeinsam 1,0-3,0 at (Ü), bevorzugt 1,2-2,5 at (Ü), betragen.

17. Mischungen enthaltend Diphenylmethandiisocyanaten und Polyphenylenpolymethylen-polyisocyanaten erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15.

18. Verfahren zur Herstellung von 2,2', 2,4'- und/oder 4,4'-MDI aus einer Mischung enthaltend Diphenylmethandiisocyanat und Polyphenylenpolymethylen-polyisocyanat, dadurch gekennzeichnet, daß man 2,2', 2,4'- und/oder 4,4'-MDI, bevorzugt 4,4'-MDI, aus den Mischungen gemäß Anspruch 16 durch Destillation und/oder Kristallisation abtrennt.